

Anna Keikko

**FTIR-SPEKTROSKOOPPIMALLIN LUOMINEN TURVE- JA JUU-
RIÄYTTEILLE**

**Opinnäytetyö
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kesäkuu 2018**

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Centria-ammattikorkeakoulu	Aika Toukokuu 2018	Tekijä/tekijät Anna Keikko
Koulutusohjelma Kemiantekniikka		
Työn nimi FTIR-spektroskooppimallin luominen turve- ja juurinäytteille		
Työn ohjaaja Laura Rahikka		Sivumäärä 31 + 4
Työelämäohjaaja Tuula Larmola		
<p>Työssäni mitattiin FTIR-spektrofotometrillä spektrejä turve- ja juurinäytteille. Tarkoituksena oli luoda malli, jonka avulla juuria ja turvetta ei enää tarvitsisi erottaa toisistaan. Tämä säästää aikaa ja rahaa.</p> <p>Työni näytteet haettiin Skotlannin Whim Bogista ja Ruotsin Degerö Stormyrsta. Tutkittavat näytteet olivat saaneet typpi- ja fosforilannoitteita yhdessä ja erikseen. Käytettäviä lannoitteita oli kaliumfosfaatti, ammoniumkloridi ja natriumnitraatti. Osa näytteistä oli saanut pelkästään vettä. Näitä lannoitteita Skotlannin Whim Bogissa näytteet olivat saaneet 15 vuotta ja 2 vuotta. Ruotsin Degerö Stormyrin näytteet olivat saaneet vain vettä.</p> <p>Huomattiin, että kaksi vuotta Whim Bogissa lannoitteita saaneet näytteet olivat tutkittavien indeksien suhteen normaalisti jakautuneita. Myöskään eri lannoitteita saaneilla näytteillä ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa. Juurinäytteet poikkesivat turvenäytteistä. Valitettavasti juurinäytteistä saadut indeksit olivat normaalijakauman molemmin puolin. Yksi näyte oli suurempi kuin normaalisti jakautuneet näytteet. Seuraavaksi on mitattava, oliko kysymyksessä mittausvirhe.</p> <p>Whim Bog 15-vuotta lannoitteita saaneiden keskihajonnat olivat noin kaksinkertaisia verrattuna kaksi vuotta lannoitteita saaneiden näytteiden indekseihin. Tästä syystä näiden näytteiden normaalijakautuvuuteen pitää suhtautua varoen.</p> <p>Degerö Stormyr näytteitä analysoitiin niin vähän, ettei niiden normaalijakautuvuudesta voitu vielä tehdä johtopäätöksiä. Suolta haettujen juurten arvot poikkesivat jälleen turvenäytteistä. Juurista mitattiin jälleen yksittäinen suurempi arvo, kun muut indeksit asettuivat turvenäytteistä</p>		

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

ABSTRACT

Centria University of Applied Sciences	Date May 2015	Author Anna Keikko
Degree programme Chemical Engineering Management		
Name of thesis FTIR-spektrophotometer model for sample of peats and sample of roots		
Instructor Laura Rahikka	Pages 31 + 4	
Supervisor Tuula Larmola		
<p>Meaning of this thesis was to measure FTIR-spektrophotometer sample of peat and sample of roots. The intention was to create a model which can analyze sample of peat and sample of root at the same time. It is not necessary to separate roots from peat. This saves time and money.</p> <p>Samples were from Scotland Whim Bog and from Sweden Degerö Stormyr. Samples were given nitrogenous fertilizer and phosphate fertilizer alone and together. Fertilizers were potassium phosphate, ammonium chloride and sodium nitrate. Some samples were only given water. Samples from Whim Bog were under the dirt two years and fifteen years. Samples from Sweden were only two years under the dirt.</p> <p>It was noticed that samples of peat from Scotland followed normal distribution in terms of indexes that were examined. Samples weren't separated each other. Sample of root measurement results were different than sample of peat. Unfortunately indexes from samples of roots were on both sides of normal distribution. One sample is bigger than samples which follow normal distribution. Next was measured error.</p> <p>Whim Bog fifteen years under the dirt standard deviation were at least two times bigger than two years under the dirt. For this sake it is not sure that it follows normal distribution.</p> <p>Degerö Stormyr samples analyzed so far that normal distribution wasn't seen. Samples of roots measurement were deviated samples of peat. Degerö Stormyr samples were deviated Whim Bog samples. One sample of root was bigger than samples of peat.</p>		

ABSTRACT

Key words

Descriptive for the central contents of the thesis, in alphabetical order, separated by comma and space.

KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY

Aallonpituus	Jaksollisesti toimivan liikkeen jakson pituus
Aaltoluku	Kuvaa kuinka monta aaltoa mahtuu senttimetrin alueelle
Absorptio	Kuinka aine imee energia
Amplitudi	Värähtelyn suurin poikkeama tasapainotilasta
Emissio	Aine luovuttaa energiaa
Fotoni	Sähkömagneettisen säteilyn hiukkanen, joka syntyy atomin tai molekyylin siirtyessä toiselle energia tilalle
Interferenssi	Aaltoliikkeiden yhteisvaikutus
Interferogrammi	Kahden valosäteen yhdistynyt säde
IR	Infrapuna
Spektri	Havaitun komponenttien muuttuminen osiksi energian ja taajuuden suhteen

TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY
SISÄLLYS

1 JOHDANTO	1
2 AALTOLIIKE	2
4 ABSORBANSSI JA LAMBERT-BEERIN LAKI	5
5 IR-SPEKTROSKOPIA	6
6 FTIR-SPEKTROFOTOMETRI JA ATR-LIITÄNTÄ	9
7 FTIR-SPEKTRIN TULKINTA	11
8 JUURET	16
9 RAVINTEET	18
9.2 Fosfori	18
9.3 Typpi	19
9.4 Kalium	19
9.5 Näytteiden saamat ravinteet	19
10 SUO JA RAVINTEET	20
11 TYÖN SUORITUS	21
11. Näytteen esikäsittely	21
12 TULOKSET	22
12.2 Shapiro Wilk-testi ja Kolmogoror-Smirnov-testi	23
12.3 Näytteiden kosteuspitoisuudet	23
12.4 Whim Bog-indeksit kaksi vuotta	23
12.5 Whim Bog indeksit 15-vuotta	26
12.6 Whim Bog tupasviljojen indeksit	28
12.7 Degerö Stormyrin-indeksit kaksi vuotta	28
12.8 Degerö Stormyr, juurien indeksit	29
14 TULOSTEN TARKASTELU	30
LÄHTEET	32

1 JOHDANTO

Tein opinnäytetyöni Luonnonvarakeskukselle. Ohjaajanani toimi dosentti Tuula Larmola. Työni turvenäytteet on otettu suolta Skotlannin Whim Bogista ja Ruotsin Degerö Stormyrsta. Whim Bogin näytteistä osa oli saanut lannoitetta 15 vuotta ja juurisukkatuotteet 2 vuotta. Näytteet ovat saaneet fosfori- ja typpilannoitteita yhdessä ja erikseen. Lannoitteita olivat ammoniumkloridi, natriumnitraatti ja kaliumfosfaatti, ammoniumkloridi ja kaliumfosfaatti ja natriumnitraatti.

Näytteiden esikäsittelyt, juurien nyppiminen ja lämpökaappikuivaus tehtiin Helsingin Viikissä ja näytteiden mittaus Espoon Otaniemessä.

Työn tarkoituksena on luoda malli, jonka avulla voidaan vastaisuudessa identifioida juurien lajit ilman esikäsittelyvaihetta, jossa nypitään pinsetein eroon juuret turvenäytteistä. Tämä vaihe on työläs ja sen vuoksi se vie aikaa ja rahaa. Juurilajien identifioimiseen käytetään FTIR-spektrofotometriä.

Työssä myös tutkitaan, eroavatko erilaisia lannoitteita saaneet turvenäytteet toisistaan ja toisaalta eroavatko eri soilta haetut turvenäytteet toisistaan.

Ajan puutteen vuoksi päädytään tutkimaan, kuinka näytteen mallin voi luoda fenoli-indeksiä, aromaattista-indeksiä, karboksyylihappo-indeksiä ja lipidi-indeksiä apuna käyttäen. Näytteiden syvyydeksi valittiin 0-10 cm ja 10-20 cm, ja syvemmät näytteet jätettiin käsittelemättä.

2 AALTOLIIKE

Infrapunasäteily on aaltoliikettä. Aaltoliikkeessä aalto ja sen sisältämä liike-energia etenee väliaineessa, mutta aine pysyy paikallaan ja värähtelee. Sähkömagneettinen aaltoliike ei tarvitse väliainetta. Aallon eteneminen perustuu aineen säännöllisesti toistuvaan edestakaiseen liikkeeseen. Taajuudella kerrotaan, kuinka monta kertaa värähtelijä värähtelee sekunnin aikana. Sen yksikkö on hertsi(Hz). Mikäli näytteen taajuus on 5 Hz, se värähtelee aine 5 kertaa sekunnissa. (Lehtonen, Jaarinen, Jansson, Pohjakallio&Repo 2002, 117.)

Aaltoliike jaetaan pitkittäiseen ja poikittaiseen aaltoliikkeeseen. Poikittaisessa aaltoliikkeessä värähtely tapahtuu kohtisuoraan aallon etenemissuuntaa, kun taas pitkittäisessä aaltoliikkeessä värähtelijä värähtelee aallon suuntaisesti. Pitkittäinen aaltoliike esiintyy tihentyminä ja harventumina. (Lehtonen ym. 2002, 117.)

Aallonpituudella tarkoitetaan kahden samassa vaiheessa olevan kohdan välimatkaa. Aallonpituus voidaan mitata esim. aallon harjojen etäisyytenä. Aineet analysoidaan aaltoluvun funktiona, joka on aallonpituuden käänteisarvo (cm^{-1}). (Lehtonen ym. 2002, 85.)

Se, minkälaisen kuvion muodostavat kaksi aaltoa kohdatessaan, sanotaan interferenssikuviksi. Ne voivat kulkea itsenäisesti toistensa läpi muodostaen interferenssikuvion. Interferenssikuvio voidaan laskea vektori laskennalla. Samansuuntaiset aallot vahvistavat toisiaan, kun vastakkaissuuntaiset kumoavat toisensa. (Interferenssi ja superpositioperiaate 2018.)

3 LÄMPÖSÄTEILY

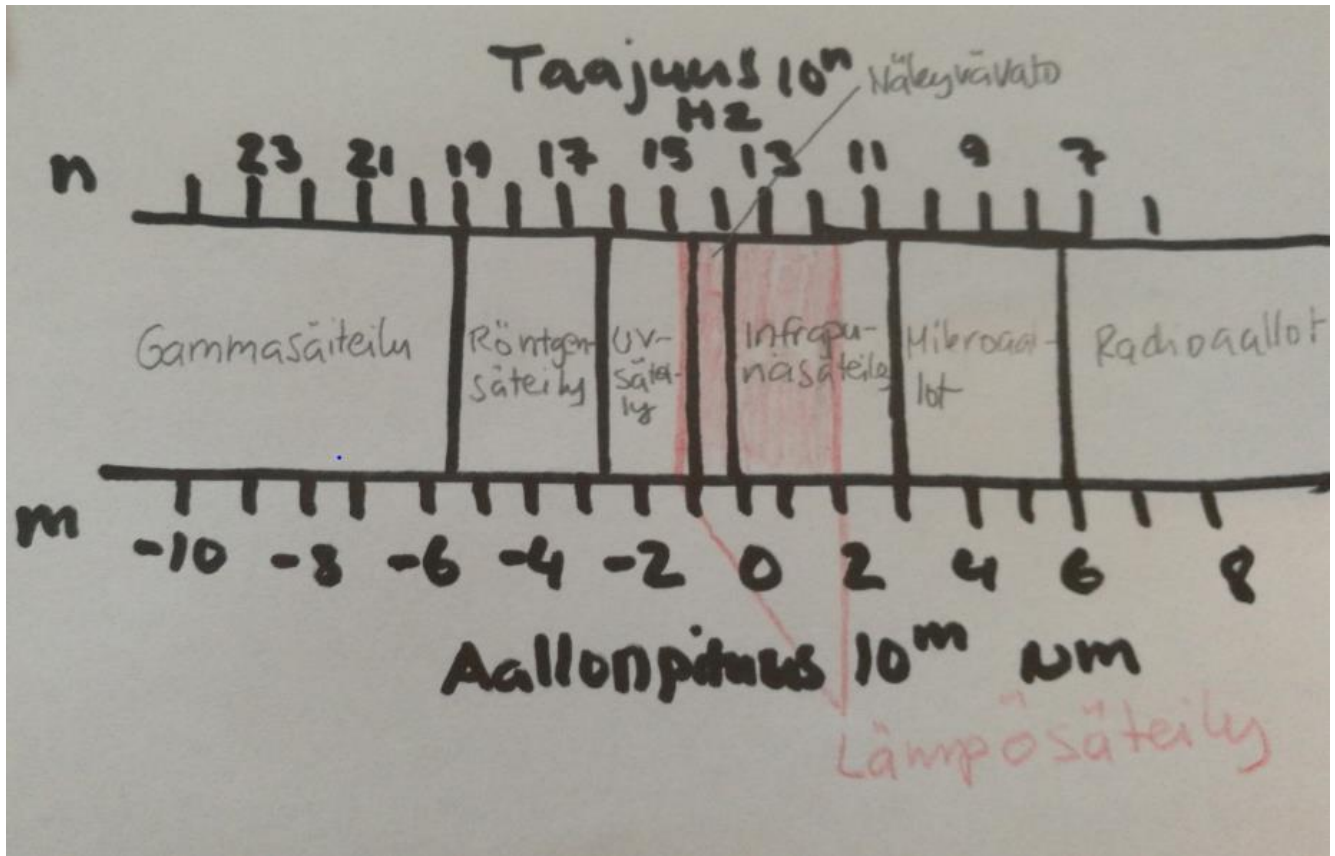
Sähkömagneettinen säteily on poikittaista aaltoliikettä, joka etenee valon nopeudella. Sähkömagneettista säteilyä on gammasäteily, jonka aaltoliike on peräisin ytimeistä. Näkyvän valon, ultraviolett- ja röntgen-säteilyn sekä infrapunasäteilyn sähkömagneettinen säteily johtuu molekyylien ja atomien energiatiloista. Myös johtimien vaihtosähkö ja sähköissä magneettikentässä syntyvät radio- ja mikroaallot ovat sähkömagneettista säteilyä. (Etälukio 2018.)

Fotoni on sähkömagneettisen kentän alkeishiukkanen, kvantti, jolla ei ole massaa tai varausta. Fotoneista koostuvan sähkömagneettisen säteilyn energia noudattaa kaava 1.

$$E = hf \quad (1)$$

, jossa h on Planckin vakio ($h = 6,62517 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 4,135669 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$) ja f on säteilyn taajuus. (Etälukio 2018.)

Kuvassa 1 on esitetty sähkömagneettisen säteilyn eri aallonpituudet.



KUVA 1. Sähkömagneettisten säteilyjen aallonpituudet (Lämpösäteily 2018, 1)

Lämpösäteilyä eli infrapunasäteilyä lähettävät ympäristöönsä kaikki kappaleet, joiden lämpötila on korkeampi kuin absoluuttinen nollapiste. Lämpösäteily on kvantittunutta. Sitä syntyy, kun kappale palaa virittyneestä tilasta takaisin alemmalle tasolle. Tällöin atomit tai molekyylit lähettävät säteilyä, jonka aallonpituus on virittyneen tilan ja normaalin tilan energiaero. (Oulun yliopisto 2018,1-2; Etälukio 2018.)

$$hf = E_n - E_m \quad (2)$$

, jossa E_n sekä E_m tarkoittavat atomin energiatasojen energioita.

Kappaleet säteilevät sitä voimakkaammin, mitä lämpimämpiä ne ovat. Infrapunasäteilyn alue on 0,75 um-1 mm. (Oulun yliopisto 2018,1-2; Etälukio 2018.)

4 ABSORBANSSI JA LAMBERT-BEERIN LAKI

Kun näytteeseen kohdistetaan säteilyä, näyte absorboi eli imee säteilyä. Tämän seurauksena näytteeseen jää säteilyä ja loppusäteily läpäisee näytteen. Näytteeseen jäänyttä säteilyä mitataan absorbanssina ja läpäistyä säteilyä transmittanssina. Itse käytän laitetta, joka mittaa näytteiden absorbanssin. Absorbanssi on suoraan verrannollinen pitoisuuteen kuten kaavassa kolme näkyy. (MATTANEN 2018, 18-19)

$$A = \varepsilon * b * c \quad (3)$$

missä ε on molaarinen absorptiokerroin, b näytteen paksuus ja c näytteen pitoisuus. A :lla merkitään absorbanssia.

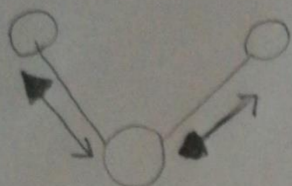
5 IR-SPEKTROSKOPIA

Spektroskooppiset menetelmät perustuvat sähkömagneettisen säteilyn ja aineen vuorovaikutukseen. Spektroskooppisissa menetelmissä aine joko absorboi tai emittoi sähkömagneettista säteilyä. Tähän vaikuttaa aineen elektronirakenne. IR-spektroskopiassa käytettävä säteilyn aallonpituusalue on infrapunasäteilyn eli lämpösäteilyn aallonpituusalue. Kun säteily kohtaa samalla taajuudella värähtelevän molekyylin, aine absorboi säteilyä ja molekyylin amplitudi kasvaa. Amplitudilla tarkoitetaan aaltoliikkeen muutosta tasapainotilasta. Tämän seurauksena syntyy absorptiopiikki IR-spektrofotometrillä vastaavalla aallonpituusalueella. IR-spektroskopia mittaa kuinka paljon tutkittava näyte absorboi infrapunasäteilyä tietyllä aallonpituusalueella. Infrapuna-alue jaetaan lähi-, keski- ja kaukoinfrapunasäteilyalueeksi.

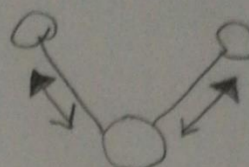
IR-spektroskopiassa näyte absorboi säteilyä, joka ilmenee aaltoluvultaan $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. (TKK 2018; Oulaisten lukio 2018; Opetushallitus 2018; Koivisto 2018 ; Viljakainen 2013, 2.)

Lähes kaikkia aineita voidaan analysoida IR-spektrofotometrillä. Kuitenkin yksiatomiset aineet tai saman alkuaineen kaksiatomiset molekyylit eivät ole IR-aktiivisia, koska niillä ei ole dipolimomenttia. IR-aktiiviset aineet voivat muodostua, jos molekyylissä on kahden tai useamman eri alkuaineen atomeja. Saman alkuaineen muodostamat molekyylit eivät ole IR-aktiivisia. IR-säteily absorboituu, kun molekyylin atomien väliset sidoksien pituudet tai sidoskulmat muuttuvat. IR-spektrometrissä erilaiset värähdykset ovat epäsymmetrinen venytys, symmetrinen venytys, saksat, keinuva, epäsymmetrinen taivutus ja symmetrinen taivutus. Molekyylien liikkeitä esitellään paremmin kuvassa kaksi. (Oulaisten lukio 2018; Viljakainen 2013, 3.)

Tasossa tapahtuvat vääntösväähdykset

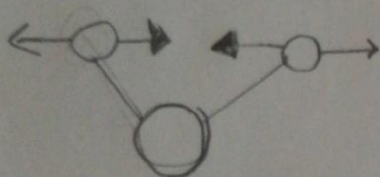


Epäsymmetrinen

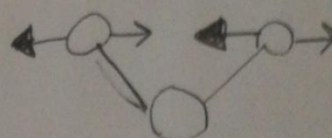


Symmetrinen

Tasossa tapahtuva taivutusväähdykset

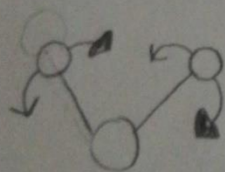


Saksimainen

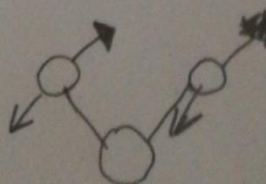


Keinuva

Tasosta ulos tapahtuvat taivutusväähdykset



Kiertyvä



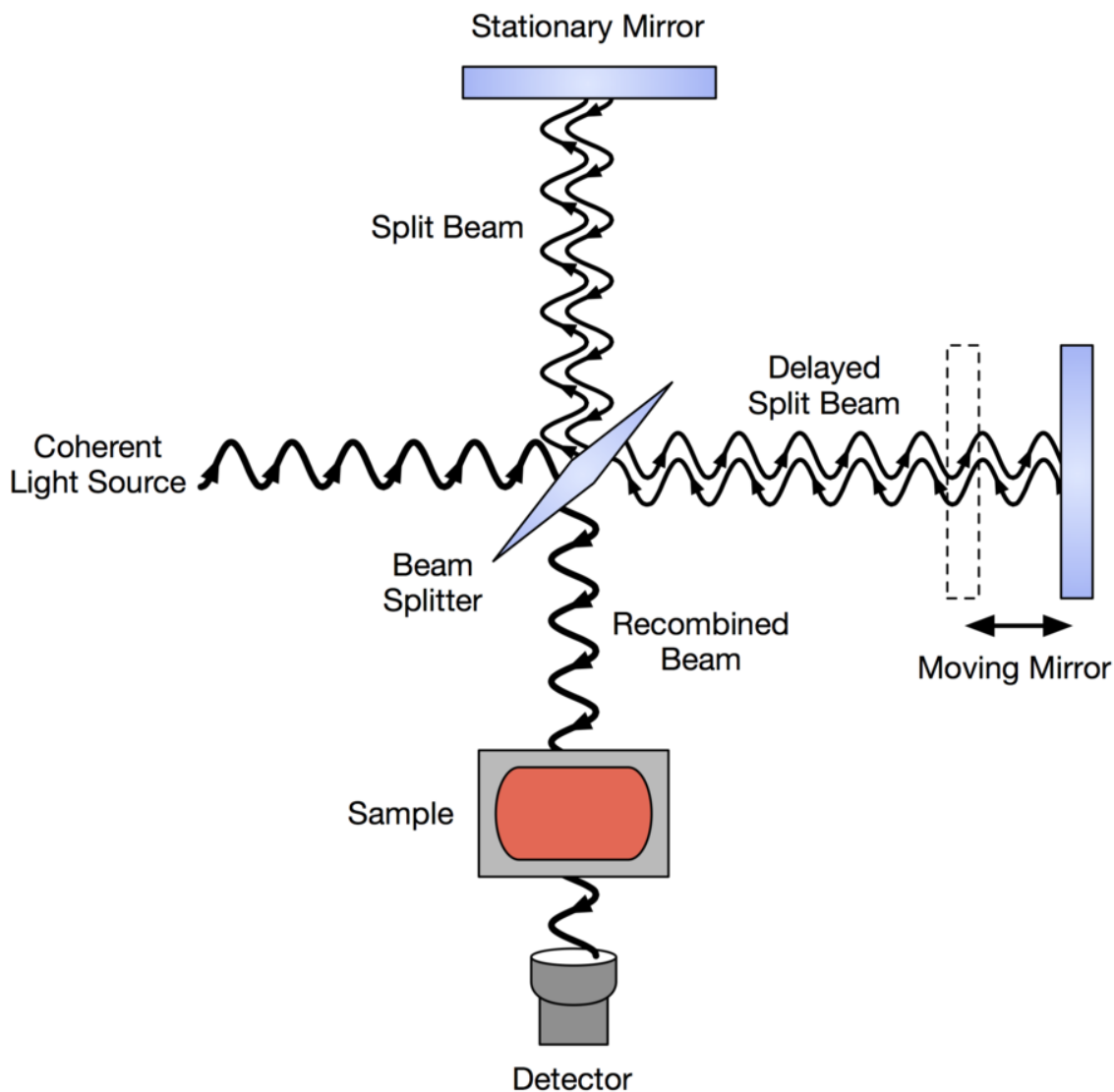
Heiluva

KUVA 2. Molekyylin väähdys- ja pyörahdykset (Kyrö 2011, 5)

Lähes jokaiselle aineelle on määritettävissä sille tunnusomainen IR-spektrinsä. ”Sormenjälkispektrissä” on yleensä paljon yksityiskohtia. IR-spektri on määritettävissä eri aineille riippumatta sen olomuodosta. Värähtelevien aineiden massat ja sidosten voimakkuus määrittää, millä aallonpituudella molekyylin absorptio tapahtuu. Absorbanssit analysoidaan aaltoluvun funktiona, joka on aallonpituuden käänteisarvo (cm^{-1}). (Oulaisten lukio 2018.)

Aaltolukualue jaetaan ryhmävärähdyksien ja sormenjälkivärähdysten mukaan eri alueisiin. Ryhmävärähdykset ovat 4000–1000 aaltolukualueella. Aaltoluvultaan alle 1500 cm^{-1} on niin kutsuttu sormenjälkialue. Se on aineen tunnistamisen kannalta olennainen, koska suuremmilla alueilla absorptiopiikit johtuvat funktionaalisista ryhmistä. Sormenjälkialueella esiintyvät absorptiopiikit johtuvat molekyylien värähtelystä. Tästä syystä sormenjälkialuetta käytetään molekyylien ja kasvilajien tunnistamiseen. (Oulaisten lukio 2018.)

6 FTIR-SPEKTROFOTOMETRI JA ATR-LIITÄNTÄ

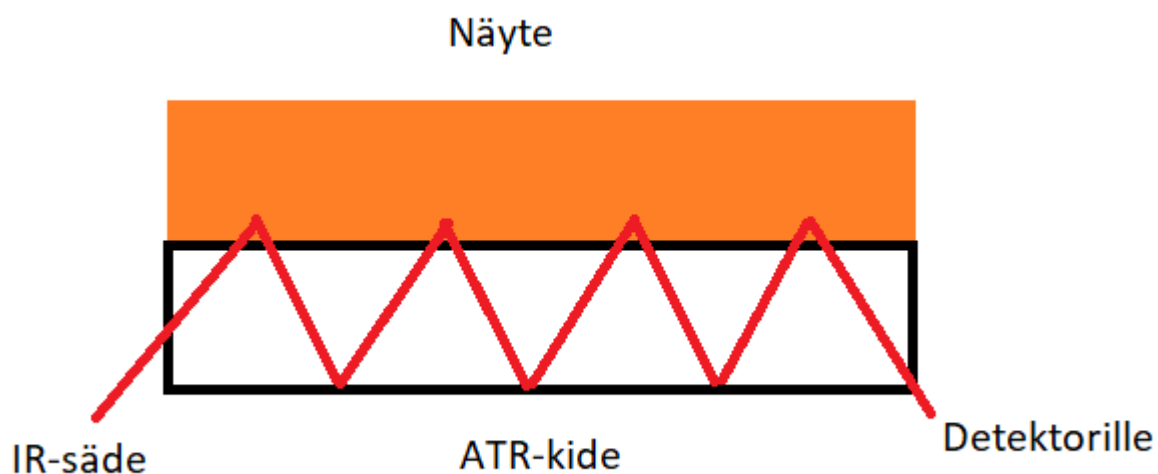


KUVA 3. FTIR-spektrometrin rakenne (Sanchonx 2011)

FTIR-spektrofotometri mittaa lämpösäteilyn interferenssikuvion. Fourier-muunnoksen avulla interferenssikuvio muutetaan spektriksi. Kuvassa kolme esitellään FTIR-spektrofotometrin rakenne. FTIR-spektrofotometriin kuuluu säteilynlähte, näytekammio, detektori, interferometri ja tietokone. Säteilyn lähteenä toimii 1200–2000 asteeseen lämmitetty kappale, jonka aiheuttama lämpösäteily johdetaan FTIR-spektroskoopissa suoraan näytteeseen. Säteilevä kappale voi koostua zirkonium-, thorium- ja yttriumoksidin seoksista. Säteily absorboituu molekyylin värähdys- ja pyörähdystiloihin. Detektori lukee näytteen interferogrammin. Tietokone muuttaa Fourier-muunnoksen avulla ajan suhteen mitatun spektrin taajuuden mukaan mitatuksi spektriksi. Kysymyksessä on matemaattisesti vaativa toiminto, johon

tarvitaan tietokonetta. Interferometri muuttaa säteilyn interferenssikuvioksi, jonka detektori muokkaa absorptiopiikeiksi. (Viljakainen 2013,4-5; TKK 2018; Jaarinen&Niiranen 2018, 92.)

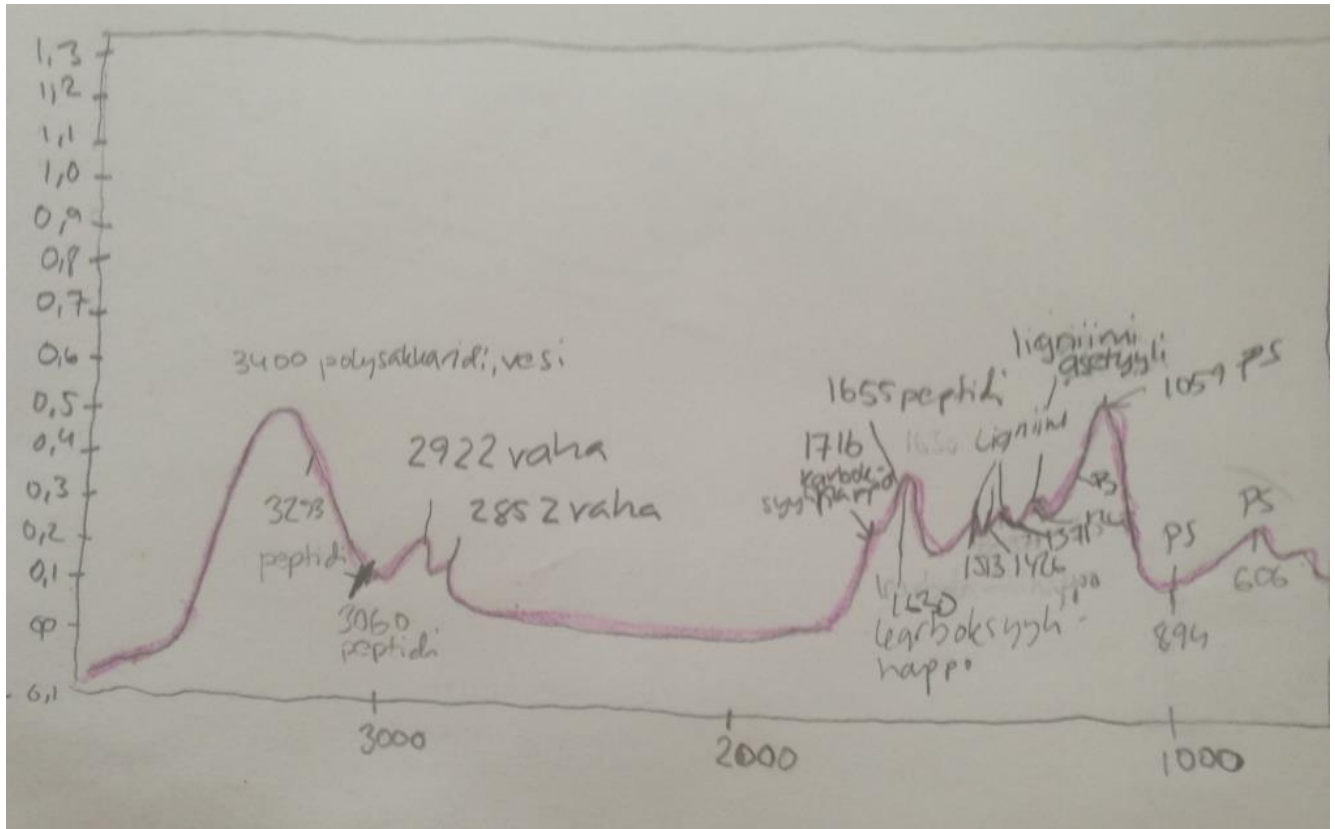
Lämpösäteily syötetään interferometriin. Interferometrissa säteenjakaja jakaa säteilyn kahteen yhtä suureen osaan. Säteet heijastetaan liikkuvalla- ja paikallaan pysyvälle peilille. Liikkuva- ja paikallaan-pysyvä peili heijastavat säteen takaisin säteenjakajalle, jolloin muodostuu interferogrammi. Interferogrammi syötetään näyttöeseen, jossa säteily absorboituu sille ominaisilla taajuuksilla. Detektori muuttaa interferogrammin Fourier-muunnoksella spektriä. (Viljakainen 2013, 4.)



KUVA 4. ATR-kiteen toimintaperiaate (Vehviläinen 2015, 13)

ATR-liitännällä aine voidaan ajaa nestemäisestä tai kiinteästä aineesta vain vähäisellä esikäsitteilyllä. ATR-kiteen toimintaperiaate on esitelty kuvassa neljä. ATR-kide on muutaman sentin pituinen ja sentin levyinen katkaistu prisma. Infrapunasäteen kokonaisheijastus tapahtuu ATR-kiteessä. Infrapunasäteily kulkee pienen matkan näytteessä, jolloin se absorboituu näytteeseen. ATR-kide heijastaa jäljelle jääneen lämpösäteilyn detektorille. Näytteeseen absorboitu säteily näkyy absorptiopiikkina spektrissä sille ominaisella aaltolukualueella. Näytteen taitekerroin tulee olla ATR-kiteen taitekerrointa pienempi. (Vehviläinen 2015,12; Hämäläinen&Tuomi 2018; Jaarinen&Niiranen 2018, 100.)

7 FTIR-SPEKTRIN TULKINTA



KUVA 5. IR-spektrin luonnos (Strakova&Laiho 2017, 28)

Kuvassa 5 esitetään IR-spektri luonnoksena.

TAULUKKO 1. Yhdisteiden aaltoluvut (Palozzi&Lindo 2016, 285)

Aaltoluku cm-1	Yhdiste
720	Pitkäketjuiset alkaanit
835	Ligniinit
1030	Polysakkaridit
1265	Ligniinit
1371	Fenolit(ligniini) ja alifaatit
1426	Humiinihapot
1450	Fenolit(ligniini) ja alifaatit
1475	Alkyylioryhmät
1515	Ligniini ja fenolit
1550	Proteiinit

(jatkuu)

1650	Aromaattit
1708	Vapaat orgaaniset hapot
1720	Karboksyylihapot ja aromaattiset esterit
2850	Alifaattiset rasvat, vahat, lipidit
2920	Alifaattiset rasvat, vahat, lipidit
3340	Glukoosi

Työssäni käsittelen tuloksia fenoli-indeksin ($1515\text{cm}^{-1}/1030\text{ cm}^{-1}$), aromaattisen-indeksin ($1650\text{ cm}^{-1}/1030\text{ cm}^{-1}$), karboksylihappo-indeksin ($1720\text{ cm}^{-1}/1030\text{ cm}^{-1}$) ja lipidi-indeksin ($2920\text{ cm}^{-1}/1030\text{ cm}^{-1}$) pohjalta. Tämä tarkoittaa että käsittelen fenolien, aromaattien, karboksylihappojen ja lipidien suhdetta polysakkarideihin. Turve koostuu pääasiallisesti polysakkarideista (selluloosa, hemiselluloosat ja pektiini), ligniinistä ja humusaineista sekä vaha-aineista (bitumit ja hartsit). (Kurri 2011, 16)

7 SUOT

Suot voidaan jakaa kolmeen pääryhmään: korpiin, rämeisiin ja avosoihin. Avosuot voidaan niin ikään jakaa nevoiksi ja letoiksi. Korvet ja rämeet voivat olla puustoisien suon ja avosuon yhdistelmiä tai puustoisia soita. (Metsäkeskus 2014, 5.)

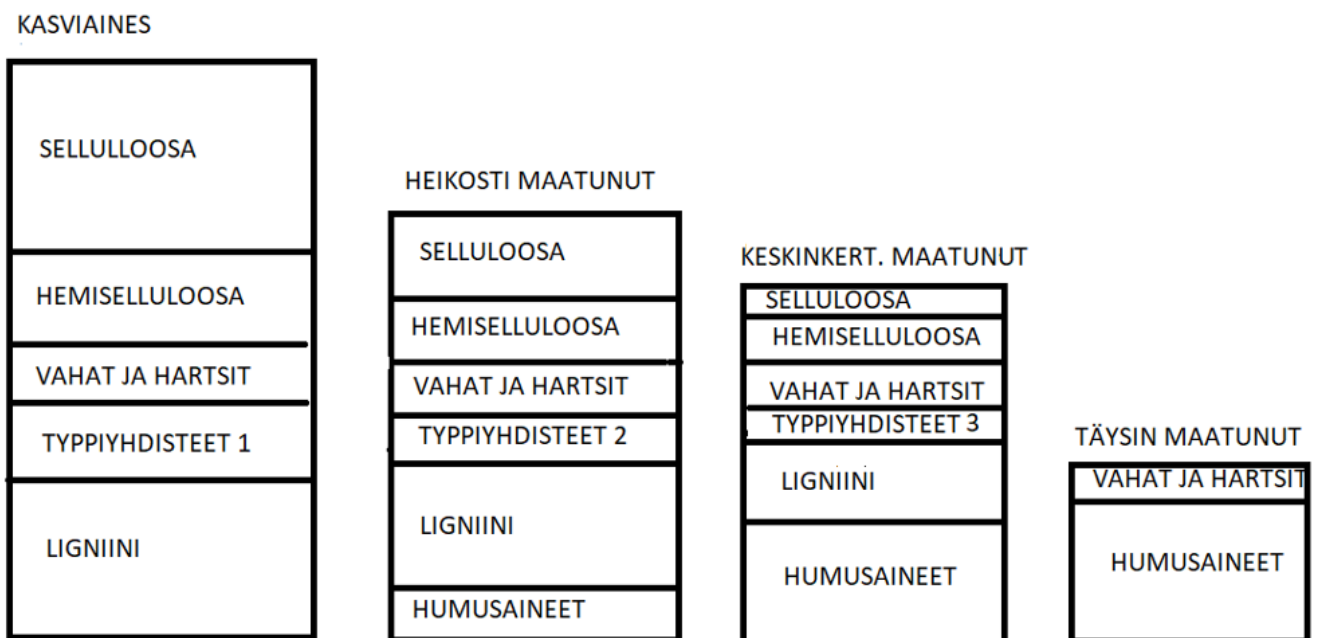
Suot toimivat hiilinieluina. Suolla olevat kasvit sitovat hiiltä 80 g/m^2 vuodessa. Pohjoisella pallonpuoliskolla sijaitsevat suot sitovat 30 % kaikesta maailman hiilestä. Suolla olevan veden vuoksi bakteerit ja sienet eivät saa happea, joten ne eivät pääse hajottamaan kuolleita kasveja. Tämän johdosta syntyy hapettomissa olosuhteissa metaania, joka on 25 kertaa voimakkaampi kasvihuonekaasu kuin hiilidioksidi. Ojitetuilla soilla veden pinta laskee, joten pintakerrokseen syntyy hapelliset olosuhteet. Tästä syystä ojitetut suot tuottavat vähemmän metaanipäästöjä kuin ojittamattomat. Ojitettujen soiden hiilidioksidipäästöt se sijaan lisääntyvät. (Ronkainen 2017; Lehtonen 2018; Metsät ja suot 2018.)

Turve hapettomissa olosuhteissa muodostunut eloperäinen maalaji, jota syntyy kun suolla elävät kasvit kuolevat ja hajoavat. Pääasiassa turve koostuu rahkasammaleista, sarasta, ruskosammaleista ja puuaineksesta. Muita kasveja ovat tupasvillat, kortteet, varvut ja suoleväköt. Turpeen kuivapainosta on vähintään 75 %:a eloperäistä ainesta. Turpeen koostumus vaihtelee kasvilajin ja maatumisasteen mukaan. Esimerkiksi Suomessa turvetta syntyy metrin verran 2 000 vuoden aikana. Euroopassa turve luokitellaan fossiiliseksi polttoaineeksi. Suomessa kuitenkin on päädytty luokittelemaan turve hitaasti uudistuvaksi luonnonvaraksi. (Biologian ja maantieteiden opettajienliitto 2018; Geologian tutkimuskeskus 2018; Vanninen 2009, 18.)

Turpeen koostumus voidaan karkeasti jaotella bitumeihin ja polysakkarideihin. Polysakkaridit turpeessa ovat ligniini-selluloosa-makromolekyylejä. Polysakkaridit koostuvat monosakkarideista, joista tärkein on glukoosi. 66,6% monosakkarideista on glukoosia ja kaikesta turpeesta glukoosin osuus on 20 %. Muita tärkeitä monosakkarideja on ksyloosi, galaktoosi ja mannoosi. Kaiken kaikkiaan polysakkarideja eli hiilihydraatteja turpeessa on 31 %. (Tuomela 2013, 29.)

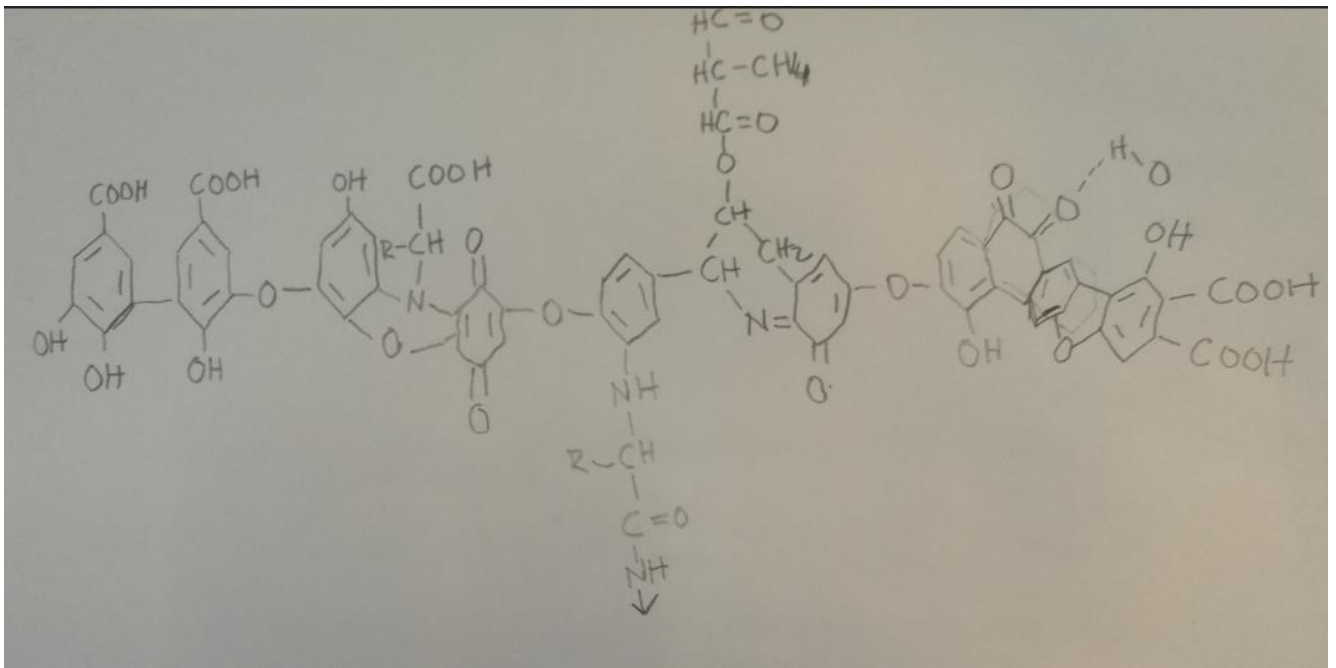
Maatumisen aiheuttavat bakteerit, sädesienet ja sienet. Maatumiseen tarvitaan happea ja riittävä määrä kosteutta. Mikäli kosteutta on liikaa, tapahtuu lahoamisen sijaan mätänemistä. Lahoamiseen pieneliöt

tarvitsevat riittävästi ravinteita. Tärkeimmät ravinteet ovat hiili ja typpi. Hiiltä pieneliöt käyttävät energialähteenään ja typpi on niiden rakenneaine. Hiiltä hajottajat saavat maativista kasveista. Typen puute hidastaa maatumista. Turpeen maatumisaste eli huminosiditeetti voidaan määrittää kenttäoloissa von Postin ”nyrkkisäännöllä”(H1-H10). ”Nyrkkisäännössä” tarkkaillaan veden määrää, väriä sekä kasviaineen koostumusta, puristamalla turvetta. Jos puristaessa erkaneva vesi on väritöntä ja kirkasta, turve ei ole maatunut lainkaan (H1). Kun veden väri muuttuu puristaessa ruskeaksi, turve on osin maatunut (H5). Täysin maatuneessa turpeessa maata ja vettä ei enää pysty erottamaan toisistaan (Vanninen 2009, 18-19.) Kuvissa kuusi on esitetty turpeen maatuminen yhdisteittäin;

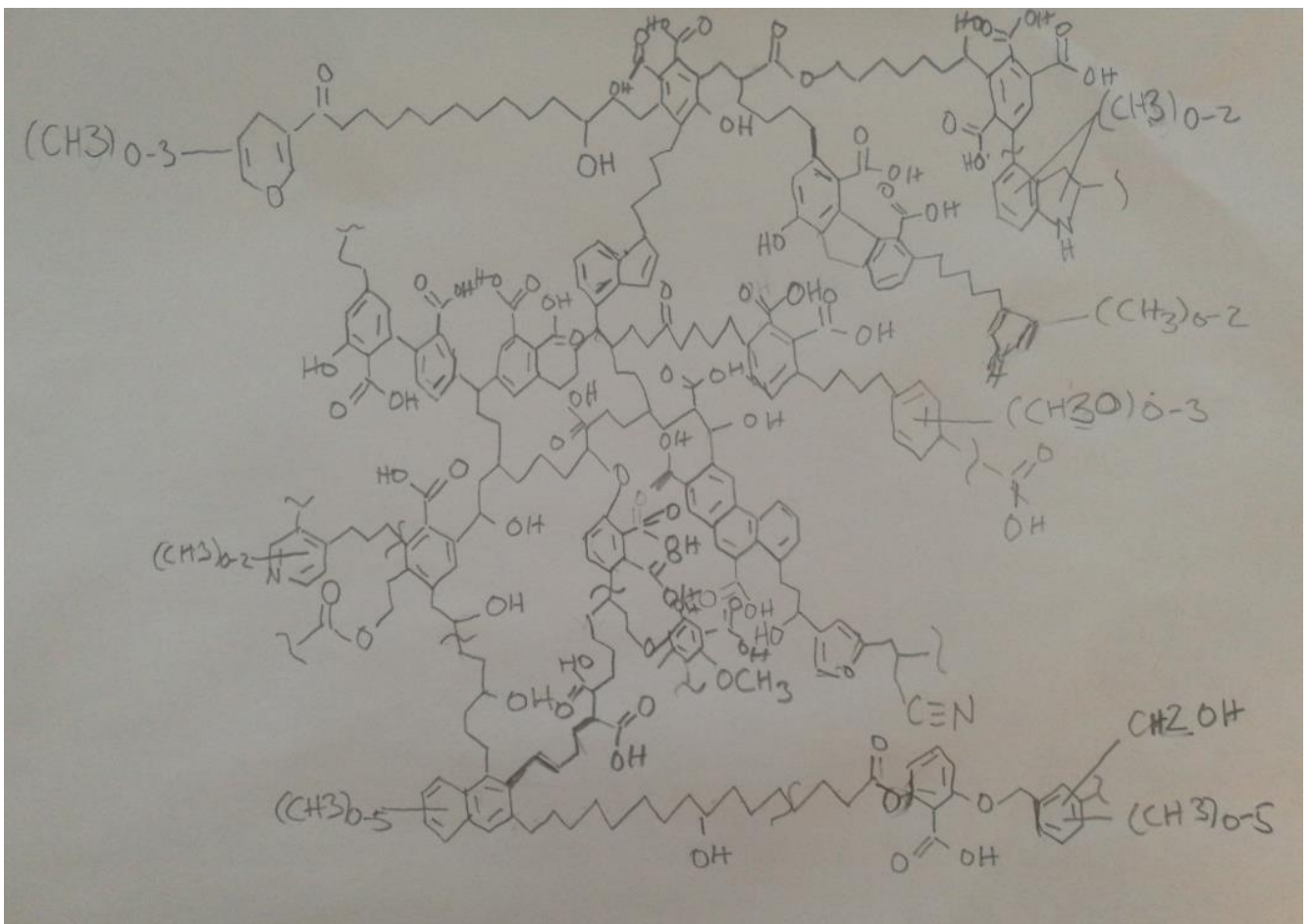


KUVA 6. Maatuminen yhdisteittäin (Virtanen 2018)

Humus on hienojakoista, hiukkaskooltaan alle 0,45 mikrometriä olevaa orgaanista ainetta. Humus koostuu toisiinsa kiinnittyneistä aromaattisista renkaista, johon on kiinnittynyt pienimolekyyllisiä orgaanisia yhdisteitä. Alkuainekoostumukseltaan humuksessa on 50 % hiiltä, 40% happea, 5 % vetyä ja 2 % typpeä. Kuvassa seitsemän ja kahdeksan humuksen ja humiinihapon rakenne luonnoksena. (Virtanen 2018; Vapo 2012.)



KUVA 7. Humuksen rakenteenluonnos (Virtanen 2018)

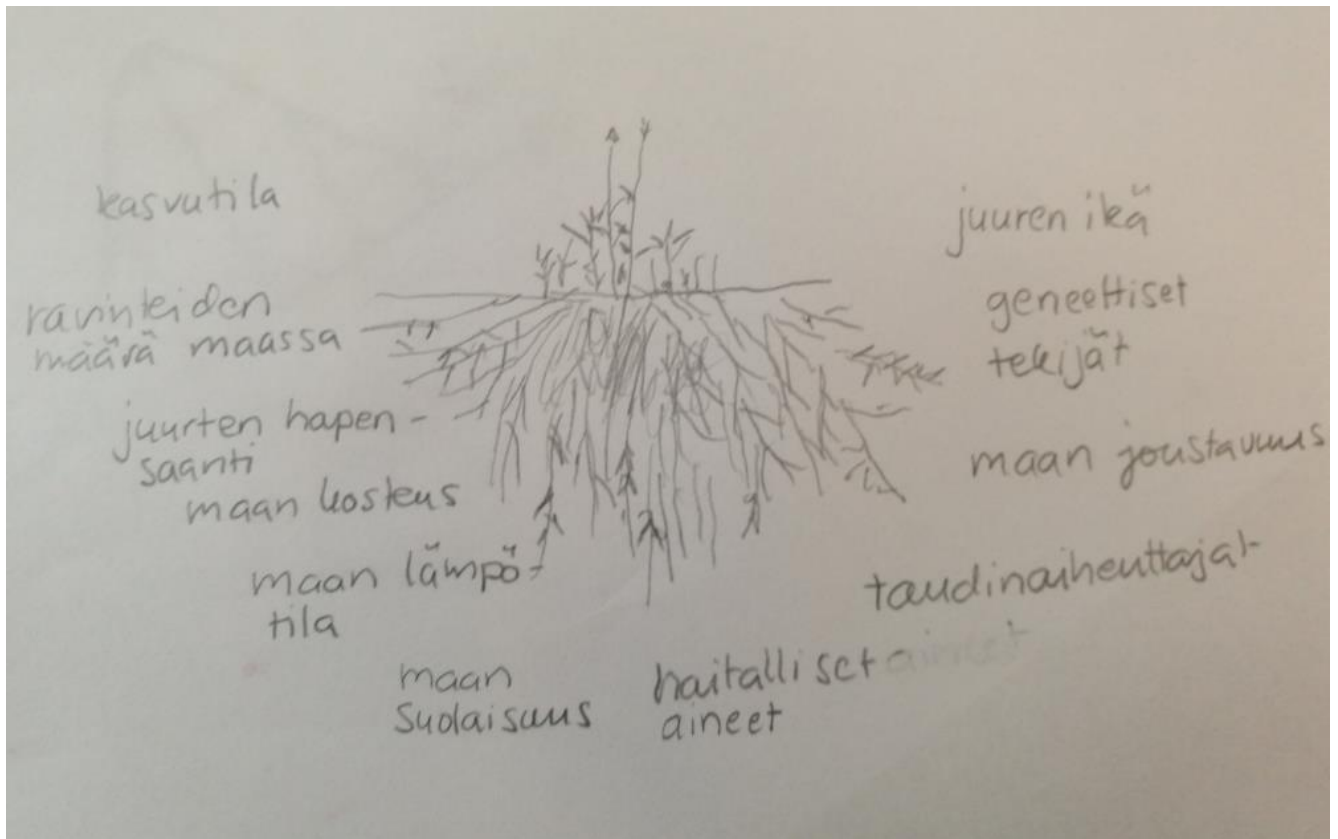


KUVA 8. Humiinihapon rakenteen luonnos (Virtanen 2018)

8 JUURET

Juuristoon syntyy jopa yli puolet kasvin biomassasta. Maan alla olevan juuriston tutkiminen on vaikeata. Juuriston tehtävä on ottaa maasta vettä ja ravinteita, kiinnittää kasvi maahan, levittäytyä uusille kasvualueille varastoida vararavintoa ja ravinteita. Juuret tuottavat maahan kasvihormoneja ja kasvinsäätelijöitä sekä ovat yhteydessä maan mikrobistoon. Juuristo on vuorovaikutuksessa maan kanssa ja vuorovaikutus on molemmin puolista: maasta juuriin ja juurista maahan. (Myllys 2014 , 3-16.)

Juuret parantavat maata tekemällä maahan reikiä, kuivaamalla maata ja tuottamalla maahan orgaanista-ainesta. Hyvärakenteisessa maassa maahiukkasten väliin jää sopivasti huokostilaa. Tällöin vesi ja ilma pääsevät virtaamaan maassa ja juuret pääsevät kasvamaan hyvin. Juuret kasvavat juuri maan huokoisissa. Hyvin kasvavat juuret ottavat maasta runsaasti ravinteita eivätkä ravinteet päädy vesistöön. Tiiviissä maassa, jossa ei ole huokosia, juuret joutuvat tunkeutumaan maahiukkasten läpi. Paksut juuret pystyvät tähän paremmin, joten tiiviissä maassa kasvi alkaa kasvattamaan paksumpia juuria. Kuvassa 9 juurien kasvuun vaikuttavien tekijöiden luonnos. (Myllys 2014,3-16.)



KUVA 9. Juurien kasvuun vaikuttavat tekijien luonnos (Myllys 2014, 16)

Geeniperimältään erilainen kasvi kasvattaa erilaisen varren ja juuriston. Puhutaan eri kasvilajeista. Ravinteiden määrä, happi ja vesi vaikuttavat kasvin kasvamiseen. Niitä kasvit vaativat elintoimintojensa ylläpitoon. Paitsi edellä mainittuja asioita, kasvi tarvitsee myös sopivan lämpötilan kasvuunsa. Kullakin kasvilla on ominainen optimilämpötila. Osmoosista johtuen kasvi kuivuu, mikäli ympäröivä suolapitoisuus on liian suuri. Haitalliset aineet, kuten raskasmetallit, taudinaiheuttajat, torjunta-aineet ja myrkyt haittaavat kasvin ja juurten kasvua. Maahuokosten koko ja jatkuvuus vaikuttavat veden, kaasujen ja ravinteiden liikkuvuuteen maassa. Samalla se vaikuttaa siihen, miten aineet liikkuvat juurten ja maan välillä. Maahiukkasten välinen kitka vaikuttaa siihen, kuinka juuri pystyy työntämään maahiukkasen pois tieltä. Kitkaan vaikuttaa hiukkaskoko ja maan kosteus. Nuoret juuret kasvavat vanhoja juuria nopeammin. (Myllys 2014, 3-16.)

9 RAVINTEET

Kasvit tarvitsevat kasvuunsa veden lisäksi ravinteita. Ravinteita kasvit käyttävät elintoimintoihinsa. Ravinteet ovat tyypeä lukuun ottamatta epäorgaanisia aineita, jotka sidotaan yhteyttämisessä orgaanisiin yhdisteisiin ja entsyymien kofaktoreihin. Tärkeimmän ravinteen, hiilen, kasvi saa yhteyttämällä ilman hiilidioksidia ja orgaaniset pieneliöt maatuista kasvinosista. Hiilidioksidi kulkeutuu kasviin kasvinlehdissä olevien ilmarakojen kautta. Vedyn kasvi saa juuriston kautta ottamastaan vedestä ja hapen ilmasta. Muut ravinteet kasvi ottaa suurimmaksi osaksi haihdutusvirtauksen (lehdet haihduttavat samalla) eli veden välityksellä juuriston kautta tai hyödyntämällä diffuusiota. Hiilen lisäksi muita pääravinteita ovat typpi (N), fosfori (P), kalium (K), rikki (S), kalsium (Ca) ja magnesium (Mg). Kasvit tarvitsevat myös hivenaineita, joita ovat kupari (Cu), molybdeeni (Mo), sinkki (Zn), mangaani (Mn), kromi (Cr), rauta (Fe) ja boori (B). Kasvin kasvua rajoittavatekijä on se ravinne, jota on vähiten. Liiallinen ravinteiden saaminen ei ole hyväksi kasville. Esimerkiksi liiallinen typen saanti altistaa kasvin kasvitaudeille. (Kasvien ravinteiden otto 2018; Peltonen & Junnola 2013, 1-4.)

Mikäli kasvi tarvitsee, se voi ottaa maasta ravinnetta, jota on vähemmän maassa kuin juuristossa. Tähän kaikkeen se kuitenkin tarvitsee energiaa ja happea. (Kasvien ravinteiden otto 2018.)

9.2 Fosfori

Fosfori voi esiintyä maassa liuenneena orgaaniseen ainekseen, epäorgaanisina-ioneina (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), oksidipinnoille kiintyneenä, orgaaniseen aineeseen sitoutuneena sekä mineraalirakeissa. Epäorgaanisena-ionina fosfori on täysin kasvien hyödynnettävissä ja oksidipinnoille kiinnittyessään osin kasvien hyödynnettävissä. Muissa muodoissaan fosforia ei voi hyödyntää. Fosfori kiinnittyy kemiallisissa reaktioissaan alumiini- ja rautaionien pinnoille. Fosfori siis sitoutuu maahan. Tästä syystä kasvien on vaikea saada maahan sitoutunutta fosforia. Tämä aiheuttaa maahan lannoitus tarvetta. Mykorritsa eli kasvinjuuren ja sienen välinen symbioosi helpottaa kasvin fosforin saantia. Mykorritsan avulla kasvi voi saada lähes 80 % fosfori tarpeestaan. Fosforin kiinnittymistä suosii alhainen pH ja maaveden korkea suolapitoisuus. (Peltonen & Junnola 2013, 3-4; Hartikainen 2018, 11-15.)

9.3 Typpi

Typpi on yksi tärkeimmistä kasviravinteista. Sitä on muun muassa lehtivihreässä. Ilmakehän tilavuudesta 78 % on typpeä. Maan typpi on sitoutunut lähinnä orgaaniseen ainekseen. Vähiten typpeä on kallioperässä. Ammonium voi kiinnittyä negatiivisesti varautuneille pinnoille humukseen tai savimineraaleihin. Kasvit voivat hyödyntää ammoniumia sellaisenaan, mutta kaikki typpiyhdisteet pyrkivät muuttumaan vapaina nitraatiksi. Nitraatti on puolestaan yhdiste, joka ei sitoudu maahan ollenkaan, vaan kulkeutuu valumavesien mukana pois. Epäorgaaninen typpi toisin kuin orgaaninen typpi on suoraan käytökelpoista kasveille. Maasta kuolleesta kasvista vapautuu typpi ammoniumionina, joka muuttuu nopeasti nitraatiksi. (Peltonen&Junnola 2013, 5; Metsäkeskus 2014, 11; Hartikainen 2018, 3-9.)

Kasvit voivat hyödyntää ilmakehän typpikaasua (N_2) typensidontakasvien avulla. Tätä kutsutaan nitrifikaatioksi. Nitrifikaatiota ei tapahdu hapettomissa olosuhteissa ja kaiken kaikkiaan typensidontakasvit sitovat kuitenkin vain vähäisiä määriä typpeä. Ammonifikaatiossa vapautuu ammoniumioni orgaanisen aineksen hajotessa. Mikäli maan pH-arvo on liian korkea, ammoniumioni muuttuu ammoniakkikaasuksi (NH_3) ja vapautuu ilmakehään. (Luonnonvarakeskus2018; Hartikainen 2018, 7-9.)

9.4 Kalium

Turvemailla kaliumia on niukasti. Turvemaat ovatkin ainoa maalaji, joka kärsii kaliumin puutteesta. Kalium säätelee kasvien vesitaloutta. Sitä tarvitaan myös fotosynteesissä sekä sokerien ja aminohappojen kuljetuksessa. Kalium on yhteydessä myös kasvin kylmäkestävyyteen ja kypsien marjojen väriin. (Metsäkeskus 2014, 13; Luonnonvarakeskus 2018; Kalium 2018.)

9.5 Näytteiden saamat ravinteet

Turvenäytteille on annettu erilaisia lannoitteita erikseen ja yhdessä. Erikseen on annettu natriumnitraattia, ja ammoniumkloridia. Natriumnitraatin kanssa on annettu myös kaliumfosfaattia. Ammoniumkloridin kanssa on annettu myös kaliumfosfaattia. Toisille näytteille on annettu vain vettä. Näytteet ovat saaneet ravinteita kaksi vuotta ja toiset 15 vuotta.

10 SUO JA RAVINTEET

Luonnontilaisen suon ravinnelisä tulee sadeveden ja pohjaveden mukana. Ohutturpeisilla soilla ravinteita voi tulla myös alla olevasta kivennäismaasta ja pohjavedestä. Paksuturpeiset luonnontilaiset suot saa ravinteensa sadeveden mukana. Paksuturpeiset suot ovat näin ohutturpeisia soita niukkaravinteisempia. Toisin kuin kivennäismailla, typpi ei ole minimiravinne suometsillä. Turvemailla kärsitäänkin yleensä fosforin vähyydestä. Ongelmana on fosforin sitoutuminen maahan, ei sen varsinainen puute. Ojitus lisää kummankin ravinteen määrää soilla. Myös kalium on minimiravinne turvemailla. Eniten kaliumia on pinnassa ja vähiten pohjalla. Poikkeuksen tekevät ohutturpeiset suot, jotka saavat turpeen alla olevasta kivennäismaasta kaliumia. Kaliumin määrä vähenee ojitetuilla soilla aluksi, mutta lisääntyy myöhemmin. Kalsium- ja magnesiumia sen sijaan löytyy soilta enemmän kuin tarpeeksi ja niiden määrä vähenee ojituksessa. (Laiho,Penttilä&Laine 2000, 316-317; Metsäkeskus 2014, 5.)

11 TYÖN SUORITUS

Juurisukkamenetelmässä on ommeltu hyttysverkosta 44 mm halkaisijaltaan oleva juurisukka. Juurisukka täytetään analysoitavan alueen kaltaisella maalla, jossa ei ole juuria. Juurisukka upotetaan maanpinnasta 60 cm:n syvyyteen ja annetaan olla kaksi vuotta maassa. Tämän aikana osaa näytteistä lannoitetaan erilaisilla ravinteilla ja osalle annetaan pelkää vettä. Juurisukat nostetaan kahden vuoden päästä analysoitavaksi. Työssäni analysoin maan päältä 0 - 10 cm:n sekä 10 -20 cm olevia osia.

11. Näytteen esikäsittely

Juurisukasta poistetaan ensin sukan ulkopuolelle kasvaneet juuret ja turve. Tämän jälkeen sukka leikataan 10 cm pitkiksi pätkiksi. Maan korkeudesta alaspäin kaksi ensimmäistä pätkää analysoidaan, koska niissä ajatellaan olevan eniten juuria. Juurisukanpätkästä poistetaan hienijuuret pinseteillä. Hienijuuret pestään tilkassa autoklavoitua vettä ennen kuin ne laitetaan eppendorf-putkiin. Tarkoituksena on saada juuri ja multa erikseen.

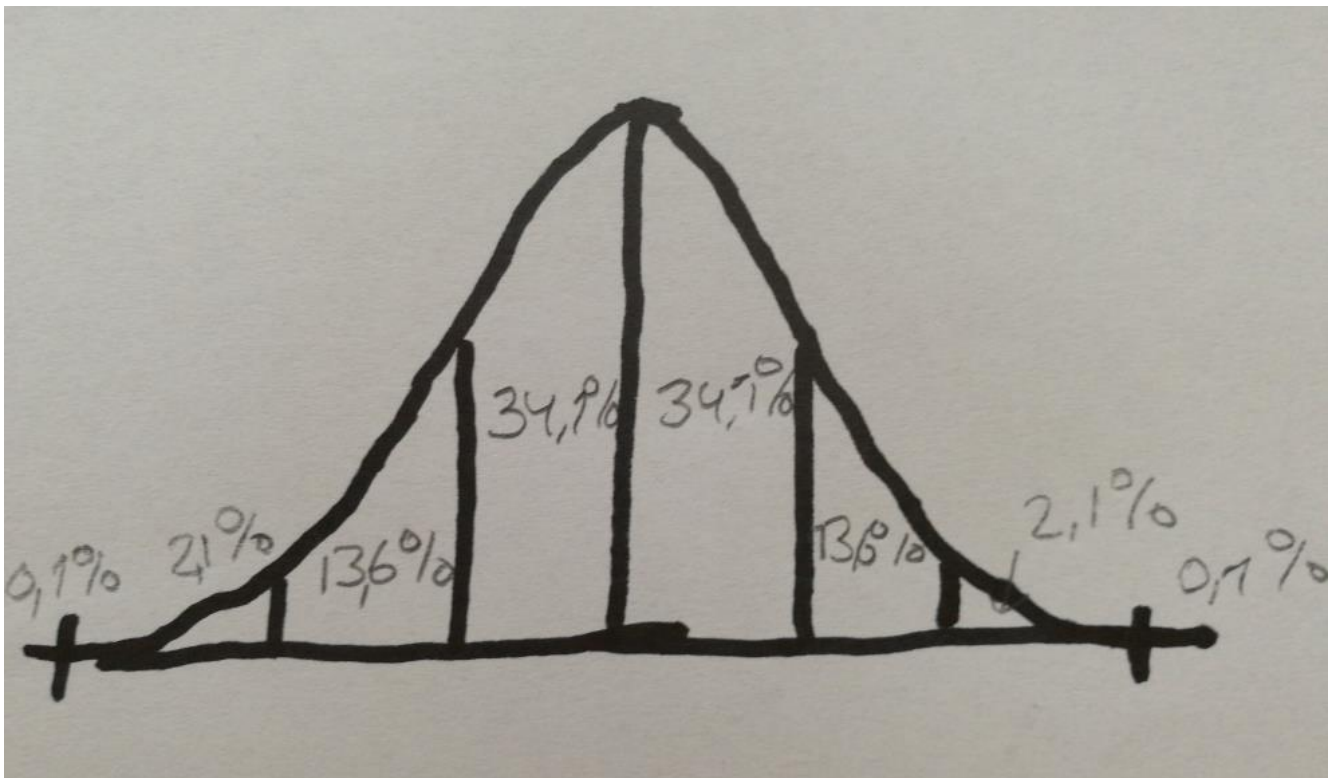
Tämän jälkeen turvenäyte kuivataan lämpökaapissa vakiopainotetuissa upokkaissa. Turvenäyte jauheetaan kuulamyllyllä ja ajetaan IR-spektri. Hienijuuret kylmäkuivataan ja jauhetaan. Niistä niin ikään ajetaan IR-spektri.

12 TULOKSET

Mittaustulos ei koskaan ole täysin oikein, vaan se on arvio mitatusta arvosta. Mittaustulokset ovat pääsääntöisesti normaalijakautuneita. (Mekaniikan perusteet 2013.) Normaalijakauman tiheysfunktio esitetään kaavassa neljä. Se on muotoa;

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (4)$$

missä σ varianssi, μ keskiarvo ja σ keskihajonta.



KUVA 10. Normaalijakauma 15 keskihajonnalla (PS5-kurssin tiivistetyt asiat 2001)

Normaalijakautuneet suureet muodostavat gaussinkäyrän. Normaalijakauman keskihajonta taas kertoo, kuinka suuri osa mittaustuloksista osuu tietylle tarkasteluvälille. Kuten kuvassa 10 näkyy, esimerkiksi ± 1 -keskihajonta osuu tarkasteltavan mittauksen tuloksista 68,2 %. Vastaavasti kahden keskihajonnan päähän osuu 95,4 %:a mittauksista.

12.2 Shapiro Wilk-testi ja Kolmogoror-Smirnov-testi

Shapiro Wilk-testi mittaa normaalijakautuneisuutta pienille alle viidenkymmenen mittaustuloksen aineistoille. Sekä Kolmogoror–Smirnov-testi että Shapiro Wilk-testi testaavat normaalijakautuneisuutta. Jos samasta aineistosta saa näillä eri testeillä eri tuloksen, kannattaa tutkia aineiston normaalijakautuneisuutta histogrammien avulla.(Taanila 2016, 10.)

12.3 Näytteiden kosteuspitoisuudet

Turvesuolta otettu turve on hyvin kosteaa. Näytteiden kosteuspitoisuudet vaihtelivatkin 97,6- 93,4 %:n välillä.

12.4 Whim Bog-indeksit kaksi vuotta

On tarkoitus luoda malli, jonka avulla juuria ja turvetta ei enää vastaisuudessa tarvitsisi erottaa toisistaan. Kaikista paras tapa on aluksi keskittyä juurisukkaturpeisiin, joista ylimääräiset juuret on nypitty pinse-
tein pois. Alustavasti tarkastelen voidaanko turpeelle luoda yhtäläinen malli fenoli-indeksin, aromaattisen-indeksin, karboksyylihappo-indeksi ja lipidi-indeksin avulla.

Näytteissä on turvekerroksesta 0-10 cm:n syvyydestä otettuja näytteitä sekä 10-20 cm:n syvyydestä otettuja näytteitä. Tarkoituksena oli luoda maalle yhtäläinen malli, joka poikkeaisi suon kasvien spektreistä. Näin kasvit voidaan analysoida yhdessä maan kanssa.

Taulukossa 2 on laskettu eri lannoitteita saaneille turpeille keskiarvo sen indeksien mukaan.

TAULUKKO 2. Whim Bog kaksi vuotta mittaustulosten indeksien keskiarvot

	Fen.-ind.	Arom.ind.	Kar.h.-ind	Lip.-ind.	
H2O_1	0,29904	0,35257	0,29097	0,28645	
H2O_2	0,30520	0,36057	0,30170	0,29471	
NaNO3_1	0,31359	0,37405	0,29643	0,32803	
NaNO3_2	0,31147	0,37626	0,30440	0,30466	(jatkuu)

NANO3+PK_1	0,31235	0,37448	0,29630	0,29672
NaNO3+PK_2	0,30645	0,37106	0,30163	0,29712
NH4Cl_1	0,30232	0,36850	0,29529	0,29740
NH4Cl_2	0,31291	0,37668	0,31129	0,30757
NH4Cl+PK_1	0,30805	0,37284	0,30538	0,30123
NH4Cl+PK_2	0,29072	0,37387	0,29780	0,28947

Taulukosta 3 nähdään, että keskihajonnat ovat pieniä, mikä on hyvä mallin luomista varten. Keskihajonta Excelissä noudattaa normaalijakaumaa.

TAULUKKO 3. Whim Bog kaksi vuotta mittauksen keskihajonnat

H2O_1	0,01392	0,01411	0,00853	0,00986
H2O_2	0,02215	0,38889	0,01294	0,01807
NaNO3_1	0,01221	0,01352	0,00780	0,06160
NaNO3_2	0,00660	0,01016	0,00357	0,00900
NANO3+PK_1	0,01247	0,01516	0,00952	0,00820
NaNO3+PK_2	0,00527	0,00934	0,00417	0,00340
NH4Cl_1	0,01717	0,02191	0,01322	0,01525
NH4Cl_2	0,01659	0,01714	0,00196	0,00971
NH4Cl+PK_1	0,00800	0,01118	0,00940	0,01012
NH4Cl+PK_2	0,00954	0,00730	0,00728	0,00703

Näytteiden keskihajonnat oli pieniä, joten otin myös kaikista mittauksista yhteisen keskiarvon ja keskihajonnan;

TAULUKKO 4. Whim Bog kaksi vuotta kaikkien mittauksien yhteinen keskiarvo

	Fen.-ind.	Arom-ind.	Kabok.h.-ind	Lip.-ind
Keskiarvo_1	0,30729	0,37051	0,29811	0,28928

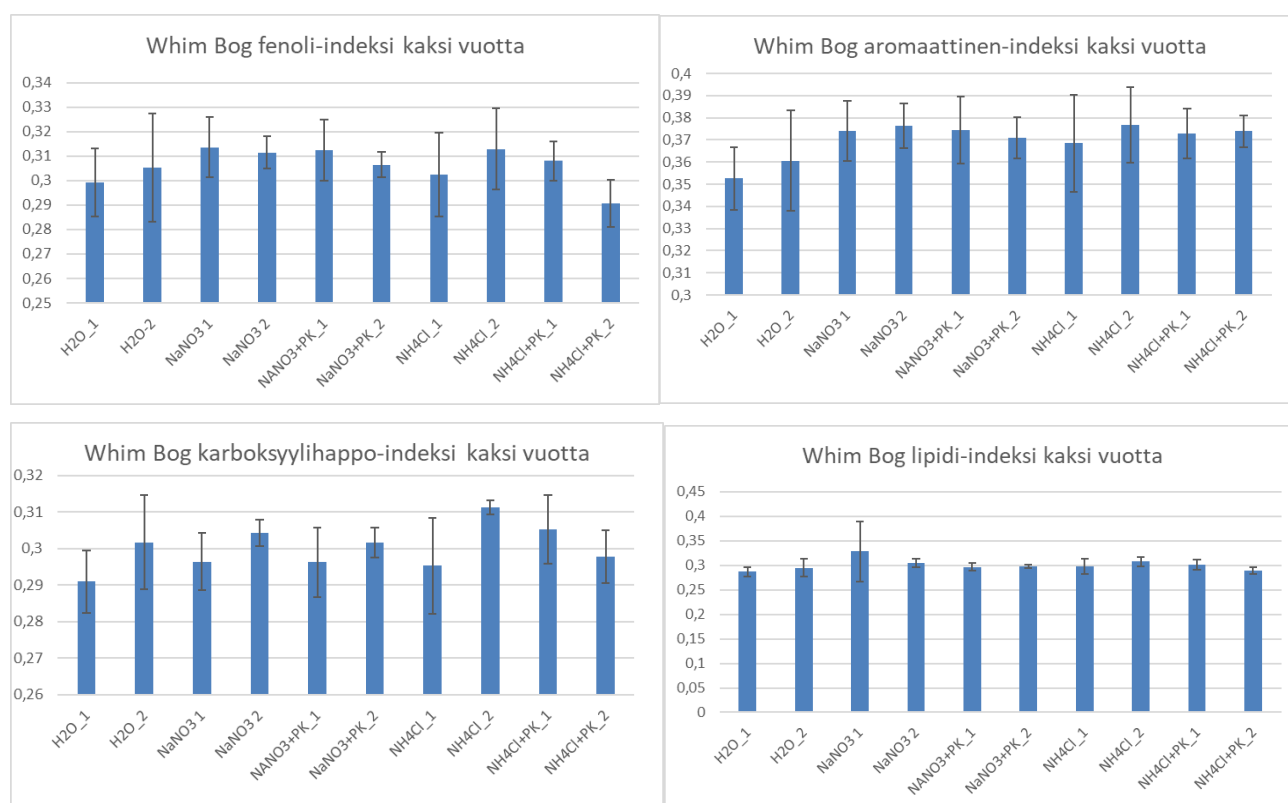
Keskiarvo_2	0,30570	0,36695	0,30356	0,29877
-------------	---------	---------	---------	---------

Keskihajonnat olivat hyvin pieniä, kuten taulukossa 5 näkyy

TAULUKKO 5. Whim Bog kaksi vuotta kaikkien mittauksien yhteinen keskihajonta;

	Fen.-indeksi	Arom-ind.	Kabok.h.-ind	Lip.-.ind
Keskihajonta_1	0,01298	0,01547	0,00946	0,03769
Keskihajonta_2	0,01448	0,01381	0,00751	0,01039

Myös kuviossa 1 näkyy, keskihajonnat Whim Bogin näytteissä oli melko pieniä.



KUVIO 1. Whim Bog keskiarvot keskihajontoineen kaksi vuotta maassa olleille turpeille

Whim Bogin juurisukkanäytteille tehtiin Shapiro Wilk -testi, jolla todettiin, että näytteet ovat normaali-jakautuneita. Ryhmien väliset erot testattiin yksipuolisella varianssianalyysillä. Ryhmien välillä ei todettu olevan tilastollisesti merkitsevää eroa. On siis mahdollista luoda malli normaalijakautuman mukaan Whim Bogin juurisukkanäytteille, jossa esitetään keskiarvo ja keskihajonta:

TAULUKKO 6. Malli Whim Bogin kaksi vuotta olleille juurisukkatuorpeille

Fenoli-indeksi 0-10 cm	0,3073(+/-0,0129)
Fenoli-indeksi 10-20 cm	0,3057(+/-0,0145)
Aromaattinen-indeksi 0-10 cm	0,3705(+/-0,0155)
Aromaattinen-indeksi 10-20 cm	0,3670(+/-0,0138)
Karboksyyliliippo-indeksi 0-10 cm	0,2981(+/-0,0095)
Karboksyyliliippo-indeksi 10-20 cm	0,3036(+/-0,0075)
Lipidi-indeksi 0-10 cm	0,2893(+/-0,0377)
Lipidi-indeksi 10-20 cm	0,2988(+/-0,0104)

12.5 Whim Bog indeksit 15-vuotta

Lannoitteita 15vuotta saaneiden näytteiden keskiarvon suuruusluokat ovat samoja kuin kaksi vuotta lannoitteita saaneet. Lannoitteita ja vettä 15 vuotta saaneet näytteet eivät maatumisasteeltaan ole kaksi vuotta näytteitä saaneita maatumineempia. Mikäli näin olisi, lipidi-indeksin pitäisi olla kaksi vuotta näytteitä saaneita suurempi. Nyt näin ei ole, vaan ainoastaan keskihajonta on paikoin kaksi kertaa suurempi. Näyttää siis, ettei aika ja lannoitteiden lisääminen ole vaikuttanut kyseisten turvealueiden maatumisasteeseen. Saattaa olla, että pintaan on tullut aina uusi kerros kasveja, eikä pintakerroksissa siksi ole maatumista tapahtunut.

TAULUKKO 7. Whim Bog- indeksit, keskiarvo 15-vuotta

	Fen.-ind.	Arom.-ind	Krb.h.-ind.	Lip.-ind.
H2O_1	0,33448	0,40348	0,29558	0,29959
H2O_2	0,29086	0,34926	0,28499	0,30202
NaNO3_1	0,30905	0,27790	0,26777	0,28133
NANO3_2	0,30316	0,34645	0,30388	0,31518
NaNO3+PK_1	0,31037	0,37125	0,27118	0,28291
NaNO3+PK_2	0,29349	0,35110	0,30291	0,29794
NH4Cl_1	0,31143	0,37288	0,28008	0,28939
NH4Cl_2	0,32684	0,38866	0,29552	0,31178
NH4Cl+PK_1	0,29023	0,35267	0,27160	0,26948 (jatkuu)

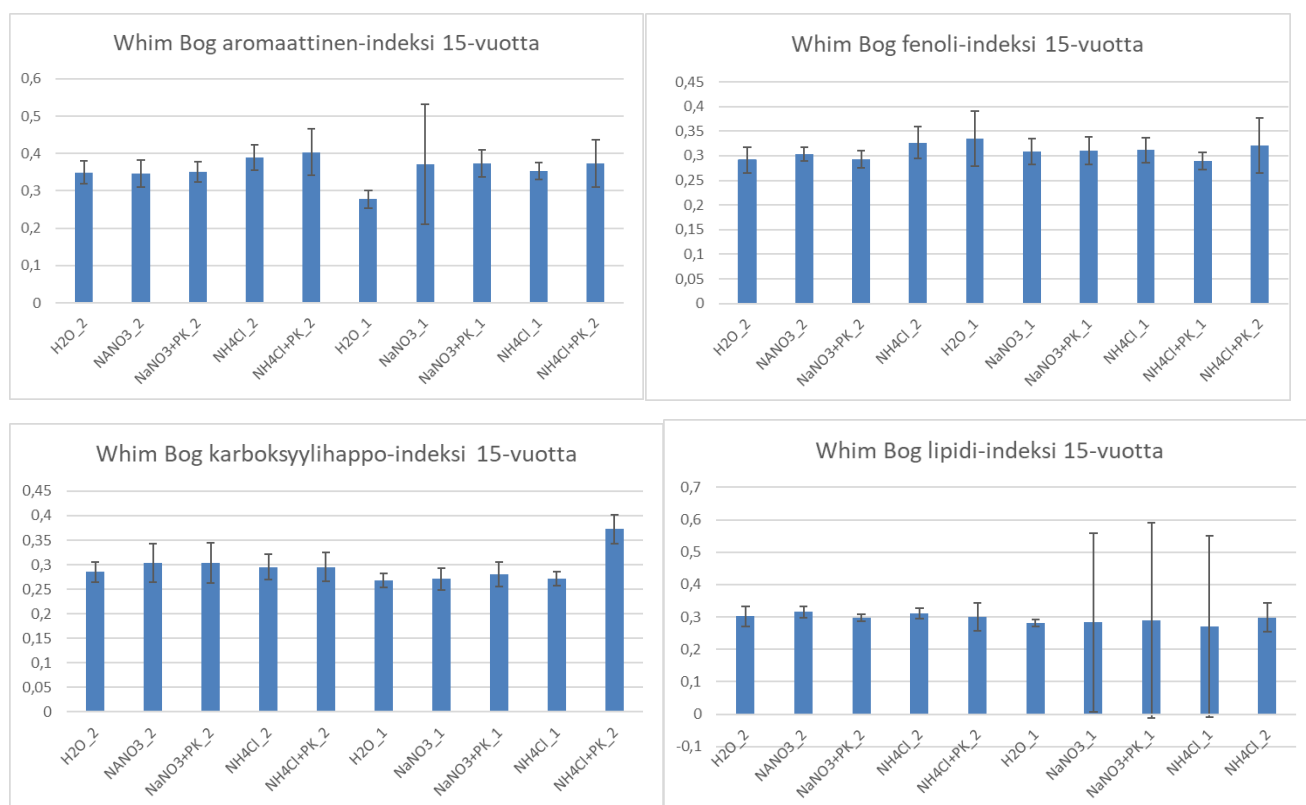
NH ₄ Cl+PK_2	0,32063	0,37283	0,29791	0,29865
-------------------------	---------	---------	---------	---------

Keskihajonnat olivat suurempia mittauksessa 15 vuotta lannoitteita saneissa näytteissä. Tämä tekee mitaustuloksista epävarmempia, jos mallin luo normaalijakauman mukaan.

TAULUKKO 8. Whim Borg 15-vuotta keskihajonnat

	Fen.-ind.	Arom.-ind.	Kar.h.-ind	Lipidi-ind
H ₂ O_1	0,02582	0,02341	0,01397	0,00960
H ₂ O_2	0,02568	0,03096	0,02095	0,03126
NaNO ₃ _1	0,02775	0,16020	0,02228	0,27652
NANO ₃ _2	0,01350	0,03525	0,03868	0,01762
NaNO ₃ +PK_1	0,02552	0,03594	0,02488	0,30088
NaNO ₃ +PK_2	0,01722	0,02774	0,04095	0,01028
NH ₄ Cl_1	0,01740	0,02292	0,01433	0,28014
NH ₄ Cl_2	0,03183	0,03389	0,02540	0,01616
NH ₄ Cl_2	0,05586	0,06283	0,02915	0,04349
NH ₄ Cl+PK_2	0,05585	0,06283	0,02914	0,04349

Kuten kuviossa kaksi näkyy, Whim Bog 15 vuotta lannoitteita saaneiden keskihajonnat olivat kaksinkertaisia ja paikoitellen suurempiakin verrattuna kaksi vuotta saaneiden kanssa. Tästä syystä mallin luominen on epävarmempaa. Lipidi-indeksi on melko samanlainen kuin kaksi vuotta saaneilla, joten maatumisastekin on lähellä samaa.



KUVIO 2. Whim Bog keskiarvo ja keskihajonta 15 vuotta maassa olleille turpeille

12.6 Whim Bog tupasvillojen indeksit

Tupasvillat poikkeavat huomattavasti näytteiden indekseistä. Yksi tupasvillanäytteistä meni kuitenkin turvenäytteiden normaalijakauman toiselle puolelle.

12.7 Degerö Stormyrin-indeksit kaksi vuotta

Degerö Stormyrin indeksit poikkesivat paljon Whim Bog indekseistä. Tästä syystä eri turvesuolta haetuille turpeille ei voi luoda yhtäläistä mallia.

Kuten taulukossa 9 näkyy, Degerö Stormyr keskihajonnat olivat pieniä. Niille voidaan mahdollisesti luoda oma mallinsa.

TAULUKKO 9. Degerö Stormyr turpeen keskihajonta

	Fen.-ind.	Arom.-ind	Kar.h.-ind.	Lib.-ind	
H2O_1	0,004	0,008	0,0019	0,009	(jatkuu)

H2O_2	0,011	0,0062	0,0295	0,008
-------	-------	--------	--------	-------

12.8 Degerö Stormyr, juurien indeksit

Vaccinium oxycoccus ja *Andromeda polifolia* indeksit poikkesivat turvenäytteistä. Molemmat ovat kasvaneet Degerö Stormyrssä Ruotsissa. *Vaccinium oxycoccus* näytti olevan kaikkien indeksien keskiarvoissa hieman suurempi kuin *Andromeda polifolia*.

TAULUKKO10. Degerö Stormyr juurien keskiarvo

	Fen.-ind.	Arom.-ind.	Kar.h.-ind.	Lip.-ind
<i>Vaccinium oxycoccus</i>	0,23777	0,25686	0,19216	0,25397
<i>Andromeda polifolia</i>	0,19084	0,22908	0,18262	0,24475

Vaccinium oxycoccus keskihajonta on monta kertaa suurempi kuin *Andromeda polifolia*.

TAULUKKO 11.Degerö Stormyr keskihajonta

	Fen.-ind	Arom.-ind	Karb.h.-ind.	Lip.-ind.
<i>Vaccinium oxycoccus</i>	0,05499	0,04241	0,03892	0,04676
<i>Andromeda polifolia</i>	0,01963	0,02517	0,01374	0,01946

14 TULOSTEN TARKASTELU

Mittaustulokset osoittivat, että on mahdollista luoda kullekin turvesuolle oma mallinsa. Toisaalta se osoitti, että eri maista otetut turpeille ei kuitenkaan voi luoda yhteistä mallia. Juurinäytteet poikkesivat turvenäytteistä niin paljon, että turve ja juuret erottuivat indekseinä toisistaan. Tämä mahdollistaa mallin luomisen.

Whim Bogin 15 vuotta lannoitteita saaneiden turpeiden ja kaksi vuotta lannoitteita saaneiden turpeiden keskiarvot kullekin indeksille olivat lähellä toisiaan. 15 vuotta lannoita saaneiden turpeiden keskihajonta kuitenkin oli huomattavasti suurempia keskihajontoja kuin kaksi vuotta lannoitteita saaneilla.

Tulokset antavat mahdollisuuden luoda kaksi vuotta lannoitteita saaneista Whim Bogin turpeista yhtenäisen mallin kaikille indekseille. Excel laskee turpeiden keskihajonnan normaalijakauman mukaan. Whim Bogista kerätyt tupasvillat poikkesivat huomattavasti Whim Bogista otetuista turvenäytteistä

Degerö Stormyr näytteitä oli vähän ja niiden keskihajonta oli pieni. Voidaan kuitenkin sanoa, että turvenäytteet poikkesivat Whim Bogin turvenäytteistä. Degerö Stormyrin juurinäytteet poikkesivat maa-
näytteistä.

Jatkossa juuri- ja turvenäytteitä voidaan käsitellä regressiomallin avulla. Tällaisella kalibrintimallilla on mahdollisuus selvittää tuntematon pitoisuus tunnettujen näytteiden avulla. Malli on mahdollista luoda, kun on tehty mittauksia, joissa on tunnettu massaosuus tutkittavaa juurinäytettä.

MLR (multi linear regression) on menetelmä, jota käytetään vain muutamien yksittäisen aaltoluvun tulkitsemiseen. PCR (prinsipal component regression) ja PLSR (partial least square regression) ovat menetelmiä, joilla voi tutkia laajempia aaltolukualueita. PLSR on käytetty menetelmä, jolla voidaan analysoida puutteellisiakin aineistoja. Tulokset ovat havaittavissa matemaattisesti ja visuaalisesti. Menetelmässä luodaan PLS-komponentteja. PLSR-menetelmiä on kaksi. Toisessa käsitellään yhtä vaste-
muuttujaa(PLSR1) ja toisessa useampia (PLSR2). (Ilola 2010, 14-15)

.

Kalibrintimallien suorituskykyä voidaan parantaa derivoimalla mallin. Spektri voidaan aluksi muuttaa polynomifunktioksi ja sitten derivoida polynomi. Näin mallia voidaan parantaa mittausten rakenteellista häiriötä vastaan, joka voi tulla näytteestä, näytteiden esikäsittelystä, mittauksista tai mittalaitteista.(Ilola 2010, 16.)

Koska kysymyksessä on lämpösäteilyn absorboiminen, saattaa huoneen lämpötila vaikuttaa mittaukseen. Mittaukset tehtiin eri päivinä, jolloin lämpötilakin saattoi vaihtua. Lämpötilaa ei varsinaisesti seurattu mittausten aikana. IR-spektrofotometri sallii taustalämpötilan melko suuret vaihtelut. (Ilola 2010,44)

LÄHTEET

Aine ja säteily. Etälukio. Saatavissa: <http://www02.oph.fi/etalukio/fysiikka/fysiikka8/smsateily.html>. Viitattu 27.2.2018

Atomien energitilat. Etälukio. Saatavissa: <http://www02.oph.fi/etalukio/fysiikka/fysiikka8/energiatilat.html>. Viitattu 27.2.2018

FTIR-työ. Saatavissa; <https://koppa.jyu.fi/avoimet/kemia/kems430/tyoohjeet/co2-ftir>. Viitattu 26.5.2018

Hartikainen, H. Maan kasvukunnon osatekijät. Helsingin yliopisto. Saatavissa; www.ymparisto.fi/download/noname/%7B97BC4542-CF46-40F5-81CF.../55834 . Viitattu 10.5.2018

Hämäläinen,E. Tuomi,T. Johdatus FT-IR-spectrofotometriaan. Saatavissa: http://www.helsinki.fi/kemma/taydennyskoulutusmateriaali/Opettajille_teoraa_lopullinen.pdf. Viitattu 26.2.2018

Ilola, N. Puiden ja varpujen juurten massasuhteiden lajikohtainen määrittäminen infrapunaspektroskopian avulla Helsingin yliopisto.Saatavissa;Noora Ilola 2010_pro gradu (1).pdf Viitattu 19.2.2018

Interferenssi ja superposition periaate. Saatavissa: http://opinnot.internetix.fi/fi/muikku2materiaalit/lukio/fy/fy3/2_aaltoliike/207?C:D=iS3h.iPg9&m:selres=iS3h.iPg9%20. Viitattu 27.2.2018

IR-spektrometrin rakenne.Oulaisten lukio. Saatavissa: https://peda.net/oulainen/oulaisten-lukio/oppiaineet2/kemia/kemia2/orb-v1/Orbitaali2_152/spektroskopia/62is/ir2 Viitattu 26.2.2018

IR-spektrometrin toimintaperiaatte. Oulaisten lukio. Saatavissa: https://peda.net/oulainen/oulaisten-lukio/oppiaineet2/kemia/kemia2/orb-v1/Orbitaali2_152/spektroskopia/62is. Viitattu 16.2.2018

Jaarinen,S. Niiranen,J. Analyysien laadunvarmistus

Kalium. Saatavissa: <https://www.farmit.net/kasvinviljely/lannoitus/ravinteet/kalium>. Viitattu 10.5.2018

Kasvien ravinteiden otto. Saatavissa: <https://www.ruokatieto.fi/ruokakasvatus/ruokaketju-ruuan-matkapelloilta-poytaan/luonto/kasvien-biologiaa/kasvien-ravinteidenotto>. Viitattu 5.5.2018

Koivisto, J. Orgaaninen rakenneanalytiikka. Aaltoyliopisto. Saatavissa: https://mycourses.aalto.fi/pluginfile.php/121808/mod_resource/content/1/KE-4.4100_2014.pdf. Viitattu 5.5.2018

Kompostointiopas kotitalouksille ja taloyhtiöille. Loimi Hämeen jätehuolto. Saatavissa: <http://www.lhj.fi/client/lhj/userfiles/lhj-kompostointi-lores.pdf> . Viitattu 10.5.2018

Kurri, A-K. Humuksen karakretisointi ja analytiikka. Jyväskylän yliopisto Saatavissa: www.ympan.fi/download/noname/%7BAD95B56C-56C7-479C-9BCA.../91725. Viitattu 5.5.2018

Kyrö, M. FTIR-spektroskopia ksviuutteiden analysoinnissa. Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/26102/Gradu_Minna+Kyro.pdf;jsessionid=28F1C65B03DE652727A0434E037020C8?sequence=1. 27.2.2018

Laiho, R. Penttilä, T & Laine, J. Riittävätkö ravinteet suometsissä ? Saatavissa: <https://www.metsatieteen-aikakausikirja.fi/pdf/article6019.pdf>. Viitattu 8.5.2018

Lehtonen, A. Suot ja ilmasto. Luonnonvarakeskus. Saatavissa: <https://www.luke.fi/tietoa-luonnonvaroista/metsa/metsat-ja-ilmastonmuutos/soiden-erityinen-kasvihuonevaikutus/>. Viitattu 13.4.2018

Lehtonen, P., Jaarinen S. Jansson, K., Pohjakallio, M. & Repo, R. Laboratorioalan fysiikka ja fysikaalinen kemia. Opetushallitus

Lukion biologia. Saatavissa: https://peda.net/jao/voionmaan-lukio/kurssit/biologia/abikurssi/2ktm/diat/kpl62:file/download/734899cd08036a673684f357de13d575ef1553e7/Lukion_biologia_2_luku_06.pdf. Viitattu 5.5.2018

Lämpösäteily. Oulun yliopisto. Saatavissa: <https://noppa.oulu.fi/noppaimages/766106P/LAMPOSATEILY.pdf>. Viitattu 16.2.2018

Mattanen, M. Kultarikastamonäytteiden analyysimenetelmien validointi. Oulun seudun ammattikorkeakoulu. https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/34347/Mattanen_Mika.pdf?sequence=1 Viitattu 15.2.2018

Metsät ja suot. Ilmasto.org. Saatavissa:

<http://ilmasto.org/ilmastonmuutos/seuraukset/vaikutukset-suomessa/ekosysteemit/metsat-ja-suot>.

Viitattu 13.4.2018

Mittaustekniikan perusteet. Saatavissa: http://metrology.tkk.fi/courses/S-108.1010/Luento7_2006.pdf

Viitattu 2.6.2018

Mitä on IR-spektroskopia? TKK. Saatavissa: <http://virtuaali.tkk.fi/fi/orgaaninenkemia/labraopas/menetelmat/reakseuranta/IR/IR.htm>. Viitattu 16.2.2018

Myllys, M. Juuristopaketti- juuret maarakenteen parantajina. Ely. Saatavissa: https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/103454/ely%20juuristotieto_LR.PDF?sequence=2. Viitattu 27.2.2018.

Palozzi, J. & Lindo, Z. Boreal peat properties link to plant functional traits of ecosystem engineers. 2016

Peltonen, S. & Junnola, N. Kasvien ravinteiden otta, sadon ravinteet ja sadon määrän arviointi. Pro Agria. Saatavissa; www.ymparisto.fi/download/noname/%7B64365B39.../55836. Viitattu 5.5.2018

PS-5 kurssin tiivistetyt asiat. Saatavissa; http://lukio.palkane.fi/ps/ps5_kaikki_asiat_01.html Viitattu 11.4.2018

Ravinnepuute. Luonnonvarakeskus. Saatavissa: http://www.metla.fi/metinfo/metsienterveys/lajit_kansi/rapuut-p.htm. Viitattu 10.5.2018

Ronkainen, T. Kasvin biomerkit soiden paleoekologisessa tutkimuksessa. Saatavissa: http://www.geologinenseura.fi/geologi-lehti/2-2017/Geologi_2_2017_06biomerk.pdf. Viitattu 18.4.2018

Spektrometriset menetelmät. Opetushallitus. Saatavissa:

http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_5-1_yleista_spektroskopiasta.html. Viitattu 4.5.2018

Strakova, P., Laiho, R. Fine root production measured using infrared spectroscopy. Luonnonvarakeskus. Saatavissa; Starkova FTIR_BIOGEOMON 2017 _some slides for Albert.pdf. Viitattu 1.6.2018

Suometsien ravinne häiriöt. Metsäkeskus. Saatavissa <https://www.metsakeskus.fi/sites/default/files/suometsien-ravinnehairiot-web.pdf>. Viitattu 9.5.2018

Taanila,A. Tilastollinen päättely. Saatavissa: www.helsinki.fi/~jvainio/stat/biometria/6/e6_6.htm . Viitattu 2.6.2018

Tietoa humuksesta.Vapo. Saatavissa: <https://www.vapo.com/turvetuotantoavastuullisesti/ymparistokoulutus-ja-tiedotus/tietoa-humuksesta>. Viitattu 5.5.2018

Turve. Biologian ja maantieteiden opettajienliitto. Saatavissa: https://peda.net/yhdistykset/bmol-ry/koulutus/eyy/yhteinen_ymparisto/energia/ue7/turve. Viitattu 27.2.2018

Turve raaka-aineena. Geologian tutkimuskeskus. Saatavissa: <http://www.gtk.fi/geologia/luonnonvarat/turve/>. Viitattu 27.2.2018

Tuomela,H. Luonnon tuotteiden kemialliset yhdisteet. Helsingin yliopisto. Saatavissa: <https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/228181/Raportteja113.pdf?sequence=1> Viitattu 5.5.2018

Vanninen, M. Tyypillisten biomassamateriaalien kemiallinen koostumus. Jyväskylän yliopisto Saatavissa: https://jyx.jyu.fi/dspace/bitstream/handle/123456789/21265/URN_NBN_fi_jyu-200906261753.pdf?sequence=1. Viitattu 24.4.2018

Vehviläinen,S. Dikloorimetaanin korvaaminen turvallisemalla aineella saostumatekniikassa.Metropolia Ammattikorkeakoulu.Saatavissa: https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/99073/Vehvilainen_Sini.pdf?sequence=1 Viitattu.15.5.2018

Viljakainen,M. Infrapunaspektrometria,ATR tekstiili- ja vatetustekniikassa.Lahden Ammattikorkeakoulu.Saatavissa http://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/55838/Viljakainen_Mikko.pdf;jsessionid=CC4FBA82AD9E7BD11F218BE9236E0345?sequence=2. Viitattu 29.4.2018

Virtanen,K. Soiden ja turpeen kehitys 100 vuoden aikana Suomessa. Suoseura. Saatavissa: <http://www.suoseura.fi/wp-content/uploads/2018/01/Virtanen-suoseuran-esitys.pdf>. Viitattu 5.5.2018